

CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND METHOD OF PURIFYING EXHAUST GAS

Publication number: WO0000283

Publication date: 2000-01-06

Inventor: IKEDA YASUO (JP); HIRAYAMA HIROSHI (JP);
TANIZAWA RIEMI (JP); TSUJI SINJI (JP)

Applicant: TOYOTA MOTOR CO LTD (JP); IKEDA YASUO (JP);
HIRAYAMA HIROSHI (JP); TANIZAWA RIEMI (JP);
TSUJI SINJI (JP)

Classification:

- International: **B01D53/94; B01J23/58; B01J23/63; B01D53/94;**
B01J23/54; (IPC1-7): B01J23/58; B01D53/94

- European: B01D53/94F2C; B01D53/94K2C; B01J23/58; B01J23/63

Application number: WO1999JP03422 19990624

Priority number(s): JP19980184574 19980630

Also published as:

EP1095702 (A1)
US6806225 (B1)
EP1095702 (A4)
EP1095702 (B1)
DE69923843T (T)

Cited documents:

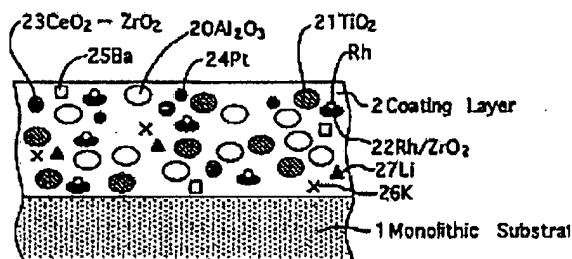
JP62125855
JP62152540
EP0370523
EP0455491
JP10128114
more >>

Report a data error here

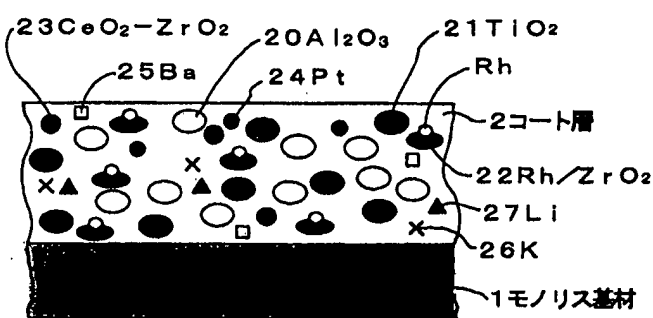
Abstract of WO0000283

A catalyst which is obtained by depositing both an NO_x-occluding material comprising at least one member selected among alkali metals, alkaline earth metals, and rare earth elements and at least one noble metal selected among Pt, Pd, and Rh on a support comprising a combination of a porous oxide comprising TiO₂ with ZrO₂ having Rh deposited thereon beforehand. The Rh/ZrO₂ yields H₂, which inhibits poisoning by sulfur. In addition, the support comprising TiO₂ secures the initial removal of NO_x to thereby inhibit poisoning by sulfur more effectively. Therefore, the poisoning of the NO_x-occluding material by sulfur can be inhibited and the catalyst can retain a high degree of NO_x removal even after a durability test.

FIG. 1



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(51) 国際特許分類6 B01J 23/58, B01D 53/94	A1	(11) 国際公開番号 WO00/00283 (43) 国際公開日 2000年1月6日(06.01.00)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/03422 (22) 国際出願日 1999年6月24日(24.06.99) (30) 優先権データ 特願平10/184574 1998年6月30日(30.06.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) トヨタ自動車株式会社 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 Aichi, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ) 池田靖夫(IKEDA, Yasuo)[JP/JP] 平山 洋(HIRAYAMA, Hiroshi)[JP/JP] 谷沢理恵美(TANIZAWA, Riemi)[JP/JP] 辻 慎二(TSUJI, Sinji)[JP/JP] 〒471-8571 愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内 Aichi, (JP) (74) 代理人 弁理士 大川 宏(OHKAWA, Hiroshi) 〒450-0002 愛知県名古屋市中村区名駅3丁目2番5号 Aichi, (JP)		(81) 指定国 JP, US, 欧州特許 (DE, FR, GB) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: CATALYST FOR EXHAUST GAS PURIFICATION, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME, AND METHOD OF PURIFYING EXHAUST GAS (54) 発明の名称 排ガス浄化用触媒とその製造方法及び排ガス浄化方法 <div style="text-align: center;">  <p>2 COATING LAYER</p> <p>1 MONOLITHIC SUBSTRATE</p> </div> (57) Abstract A catalyst which is obtained by depositing both an NO _x -occluding material comprising at least one member selected among alkali metals, alkaline earth metals, and rare earth elements and at least one noble metal selected among Pt, Pd, and Rh on a support comprising a combination of a porous oxide comprising TiO ₂ with ZrO ₂ having Rh deposited thereon beforehand. The Rh/ZrO ₂ yields H ₂ , which inhibits poisoning by sulfur. In addition, the support comprising TiO ₂ secures the initial removal of NO _x to thereby inhibit poisoning by sulfur more effectively. Therefore, the poisoning of the NO _x -occluding material by sulfur can be inhibited and the catalyst can retain a high degree of NO _x removal even after a durability test.		

少なくともTiO₂を含む多孔質酸化物と、予めRhが担持されたZrO₂とからなる担体に、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種よりなるNO_x 吸蔵材と、Pt、Pd及びRhの少なくとも1種からなる貴金属とを担持した。

Rh/ZrO₂により生成するH₂によって硫黄被毒が抑制されるとともに、少なくともTiO₂を含む担体により初期のNO_x 浄化能が確保され硫黄被毒が一層抑制される。したがってNO_x 吸蔵材の硫黄被毒を抑制でき、耐久試験後にも高いNO_x 浄化率を維持することができる。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	RU	ロシア
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SD	スーダン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SE	スウェーデン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SG	シンガポール
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SI	スロヴェニア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SK	スロヴァキア
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SL	シエラ・レオネ
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SN	セネガル
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	SZ	スワジランド
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MA	モロッコ	TD	チャード
BG	ブルガリア	GM	ガンビア	MC	モナコ	TG	トーゴ
BJ	ベナン	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BR	ブラジル	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	HR	クロアチア		共和国	TR	トルコ
CF	中央アフリカ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	ID	インドネシア	MN	モンゴル	UA	ウクライナ
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	UG	ウガンダ
CI	コートジボワール	IL	イスラエル	MW	マラウイ	US	米国
CM	カメルーン	IN	インド	MX	メキシコ	UZ	ウズベキスタン
CN	中国	IS	アイスランド	NE	ニジェール	VN	ヴェトナム
CR	コスタ・リカ	IT	イタリア	NL	オランダ	YU	ユーゴスラビア
CU	キューバ	JP	日本	NO	ノールウェー	ZA	南アフリカ共和国
CY	キプロス	KE	ケニア	NZ	ニュージーランド	ZW	ジンバブエ
CZ	チェッコ	KG	キルギスタン	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KP	北朝鮮	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	KR	韓国	RO	ルーマニア		

明 細 書

排ガス浄化用触媒とその製造方法及び排ガス浄化方法

技術分野

本発明は排ガス浄化用触媒及び排ガス浄化方法に関し、詳しくは、排ガス中に含まれる一酸化炭素（CO）や炭化水素（HC）を酸化するのに必要な量より過剰な酸素が含まれている排ガス中の、窒素酸化物（NO_x）を効率よく浄化できるNO_x吸蔵還元型の触媒とその製造方法及びその触媒を用いた排ガス浄化方法に関する。

背景技術

従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、CO及びHCの酸化とNO_xの還元とを同時に行って排気ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような触媒としては、例えばコージェライトなどの耐熱性担体にγ-アルミナからなる担持層を形成し、その担持層にPt, Pd, Rhなどの貴金属を担持させたものが広く知られている。

ところで、このような排ガス浄化用触媒の浄化性能は、エンジンの空燃比（A/F）によって大きく異なる。すなわち、空燃比の大きい、つまり燃料濃度が希薄で酸素過剰のリーン側では排ガス中の酸素量が多くなり、COやHCを浄化する酸化反応が活発である反面NO_xを浄化する還元反応が不活発になる。逆に空燃比の小さい、つまり燃料濃度が高いリッチ側では排ガス中の酸素量が少なくなり、酸化反応は不活発となるが還元反応は活発になる。

一方、近年の地球温暖化を抑制するためにCO₂の排出の抑制が求められ、自動車においてもCO₂の排出の抑制が求められている。この要求に応えるには、空燃比の大きな酸素過剰のリーン雰囲気中で燃焼させるリーンバーンが有効であり、リーンバーンに適したエンジンも実用化されている。しかしリーンバーンエンジンからの排ガスを浄化する場合には、上記したようにNO_xの浄化が困難となるという問題がある。

そこでアルカリ土類金属とPtをアルミナ（Al₂O₃）などの多孔質担体に担持し

た、 NO_x 吸蔵還元型の触媒が提案されている（特開平5-317652号など）。この触媒によれば、 NO_x は NO_x 吸蔵材としてのアルカリ土類金属に吸収され、それがHCなどの還元性成分と反応して浄化されるため、リーン側においても NO_x の排出を抑制することができる。

特開平5-317652号に開示された触媒では、例えばバリウムが炭酸塩などとして担体に担持され、それがリーン雰囲気において NO_x と反応して硝酸バリウム($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$)を生成することで NO_x を吸蔵する。そして排ガスがストイキ〜リッチ雰囲気になると、吸蔵されていた NO_x が放出され、排ガス中のHCやCOなどの還元成分と反応して還元される。そしてこの NO_x 吸蔵材の反応を効率よく行わせて NO_x 浄化率を高めるために、空燃比を通常は酸素過剰のリーン側に制御し、間欠的にパルス状にストイキ〜リッチ雰囲気に制御するエンジン制御方法が開発され、実用化されている。

このエンジン制御方法によれば、リーン側では燃料の使用量が少ないため CO_2 の排出が抑制されるとともに、 NO_x が NO_x 吸蔵材に吸蔵される。したがってリーン側においても NO_x の排出が抑制される。そして吸蔵された NO_x はストイキ〜リッチ側で放出され、Ptなどの触媒作用によりHCやCOなどの還元性成分と反応して浄化される。したがって、全体として高い NO_x 浄化能が発現する。

ところが排ガス中には、燃料中に含まれる硫黄（S）が燃焼して生成した SO_2 が含まれ、それが酸素過剰雰囲気中で貴金属により酸化されて SO_3 となる。そしてこれが排ガス中に含まれる水蒸気により容易に硫酸となり、これらがバリウムなどと反応して亜硫酸塩や硫酸塩が生成し、これにより NO_x 吸蔵材が被毒劣化することが明らかとなった。この現象は硫黄被毒と称されている。また、 Al_2O_3 などの多孔質担体は SO_x を吸着しやすいという性質があることから、上記硫黄被毒が促進されるという問題がある。

そして、このように NO_x 吸蔵材が亜硫酸塩や硫酸塩となると、もはや NO_x を吸蔵することができなくなり、その結果上記した NO_x 吸蔵還元型触媒では、耐久試験後の NO_x 浄化能が低下するという不具合があった。

また、酸性酸化物である TiO_2 は SO_x を吸着しないので、 TiO_2 担体を用いることが想起され実験が行われた。その結果、 SO_2 は TiO_2 には吸着されずそのまま下流

に流れ、貴金属と直接接触した SO_2 のみが酸化されるだけであるので硫黄被毒の程度は少ないことが明らかとなった。ところが TiO_2 担体では、初期活性が低いという不具合があることも明らかとなった。この理由は、 TiO_2 が排ガスの温度域で NO_x 吸蔵材と反応して複合酸化物(BaTiO_3 など)を形成するため、 NO_x 吸蔵材の NO_x 吸蔵能が低下するから、と考えられている。

そこで特開平6-327945号公報には、Ba-Ce, Ba-Ce-Nbなどの複合酸化物を Al_2O_3 などに混合した担体を用いることが提案されている。また特開平8-99034号公報には、 $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ から選ばれる少なくとも1種の複合担体を用いることが提案されている。

上記した複合酸化物を混合した担体を用いたり、複合担体を用いることにより、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒を抑制することができ、耐久後の NO_x 浄化能が向上する。

しかしながら、近年の地球温暖化問題に対してさらなる CO_2 排出量の削減が求められ、希薄燃焼運転領域は増加する傾向にある。そのため硫黄被毒がさらに増加する傾向にあり、また排ガス規制もさらに強化される傾向にあるので、排ガス浄化用触媒にはさらなる耐久性の向上が求められている。

本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、 NO_x 吸蔵材の硫黄被毒を一層抑制でき、耐久試験後にも高い NO_x 浄化率が維持できる排ガス浄化用触媒とすることを目的とする。

発明の開示

上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、少なくとも TiO_2 を含む多孔質酸化物と、予めRhが担持された ZrO_2 とからなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種よりなり担体に担持された NO_x 吸蔵材と、Pt、Pd及びRhの少なくとも1種からなり担体に担持された貴金属と、よりなることにある。

上記排ガス浄化用触媒において、多孔質酸化物は Al_2O_3 と TiO_2 の複合酸化物を含むことが望ましい。

また本発明の排ガス浄化用触媒の製造方法の特徴は、少なくとも TiO_2 を含む多孔質酸化物と、予めRhが担持された ZrO_2 とを含むスラリーを用いて基材表面に担

持層を形成する工程と、担持層にPt、Pd及びRhの少なくとも1種からなる貴金属とアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種からなる NO_x 吸蔵材とを担持する工程と、よりなることにある。

そして本発明の排ガス浄化方法の特徴は、少なくとも TiO_2 を含む多孔質酸化物と予めRhが担持された ZrO_2 とからなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種よりなり担体に担持された NO_x 吸蔵材と、Pt、Pd及びRhの少なくとも1種からなり担体に担持された貴金属と、よりなる排ガス浄化用触媒を用い、酸素過剰のリーン雰囲気気混合気が燃焼して生成したリーン排ガス中の NO_x を吸蔵し、ストイキ～燃料リッチ雰囲気気混合気が燃焼して生成したリッチ排ガス中で吸蔵されていた NO_x を放出して還元することにある。

本発明の排ガス浄化用触媒では、少なくとも TiO_2 を含む多孔質酸化物と、予めRhが担持された ZrO_2 （以下、 Rh/ZrO_2 という）とから担体を構成し、その担体に NO_x 吸蔵材と貴金属とを担持している。この Rh/ZrO_2 は、排ガス雰囲気気がストイキ～リッチ時に NO_x 吸蔵材から放出された NO_x を還元浄化する機能が高く、 NO_x 浄化性能が著しく向上する。またRhは、Ptと比較してリーン雰囲気中における粒成長が著しく小さい。したがってRhの存在により耐久性が向上する。

さらにRhにより、排ガス中のHCと H_2O から還元力の高い水素が生成され（水蒸気改質反応）、この水素が NO_x の還元と、 NO_x 吸蔵材の硫酸塩あるいは亜硫酸塩からの SO_x の脱離に大きく寄与する。これによりリッチ雰囲気時の NO_x 還元量が高く、硫黄被毒も著しく少なくなる。

Rhは、少なくとも ZrO_2 に担持された状態で用いられる。 ZrO_2 には、Rhとの組合せで水蒸気改質反応活性を著しく向上させるという作用があるからである。 Rh/ZrO_2 におけるRhの担持量は、 ZrO_2 に対して0.1～10重量%とすることが好ましく、0.5～2重量%の範囲が最適である。Rhの担持量が0.1重量%より少ないと NO_x 還元能が低下し、10重量%を超えて担持しても効果が飽和するとともにコスト面で好ましくない。

また担体における多孔質酸化物と Rh/ZrO_2 との比率は、担体中に Rh/ZrO_2 が5～50重量%とすることが好ましい。 Rh/ZrO_2 が5重量%より少ないとリッチ雰囲気

気における NO_x 還元能が低下し、50重量%より多くなると多孔質酸化物量が少なくなるために浄化性能が相対的に低下する。

ところで ZrO_2 には、貴金属の担体として用いられることが多い Al_2O_3 と比較して耐熱性が低く、排ガス浄化用触媒としての使用時の熱により比表面積が減少し、これにより担持されているRhの分散性が低下して浄化性能が低下するという不具合がある。

そこでRhの担体としては、アルカリ土類金属やランタンで安定化された ZrO_2 を用いることが望ましい。この安定化 ZrO_2 担体を用いることにより、耐熱性が格段に向上してRhの高分散状態が維持されるため、耐久試験後にも一層高い浄化性能が得られる。

また本発明の排ガス浄化用触媒では、担体として、上記Rh/ ZrO_2 とともに、少なくとも TiO_2 を含む多孔質酸化物を用いている。この多孔質酸化物としては、 TiO_2 以外に Al_2O_3 、 SiO_2 、ゼオライトなどが例示されるが、 TiO_2 以外に Al_2O_3 を含むことが好ましい。 Al_2O_3 は単独酸化物として TiO_2 と共存していてもよいし、 TiO_2 とともに複合酸化物を構成していることも好ましい。

TiO_2 には、前述したように排ガスの温度で NO_x 吸蔵材と反応して複合酸化物(BaTiO_3 など)を形成し、 NO_x 吸蔵能が著しく低下するという欠点がある。これに対して、 TiO_2 が Al_2O_3 と共存する場合、あるいは TiO_2 と Al_2O_3 との複合酸化物を形成している場合には、 NO_x 吸蔵材との複合酸化物の生成が抑制されることが明らかとなった。したがって多孔質酸化物として TiO_2 とともに Al_2O_3 を含めば、一層耐久性に優れ、耐久試験後にも高い NO_x 浄化率を維持することができる。また Al_2O_3 の存在により、初期においても高い NO_x 浄化能が得られる。

TiO_2 を粉末として混合する場合、その粒径は10～1000Åの範囲が好ましい。粒径が10Å未満では粒子全体と NO_x 吸蔵材が反応するため BaTiO_3 などの複合酸化物の粒子が粗大化する。また粒径が1000Åを超えると、 TiO_2 の表面積が低下するため TiO_2 を添加した効果が発現しない。したがって TiO_2 の粒径が上記範囲を外れると、いずれの場合も耐久試験後の NO_x 浄化率が低下し好ましくない。

Al_2O_3 と TiO_2 との比率は、モル比で $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2=30/1 \sim 1/30$ の範囲が好ましい。この範囲より TiO_2 が少ないと硫黄被毒を抑制することが困難となり、Ti

O_2 がこの範囲より多くなると十分な浄化性能が得られない。

なお担体には、 Al_2O_3 と TiO_2 以外に SiO_2 、 ZrO_2 、 $SiO_2-Al_2O_3$ などのガス吸着性に優れた多孔質酸化物を含むことができる。

NO_x 吸蔵材としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種であり、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表IIA族元素をいい、バリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムが挙げられる。希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジウム、ネオジウムなどが挙げられる。

NO_x 吸蔵材の担持量は、担体 100 g に対して0.01～10モルとすることが好ましい。 NO_x 吸蔵材の量が0.01モルより少なくなると十分な NO_x 浄化能が得られず、 NO_x 吸蔵材の量が10モルより多くなると担持されている貴金属の表面を NO_x 吸蔵材が覆うため浄化性能が低下する。また NO_x 吸蔵材の量が10モルより多くなると、貴金属の粒成長が促進されるという不具合も発生する。

貴金属としては、Pt、Pd及びRhの少なくとも1種が用いられる。担体中の貴金属の担持量は、担体に対して0.05～5重量%とすることが好ましい。貴金属の担持量が0.05重量%未満であると NO_x の浄化性能が低く、5重量%を超えて担持しても効果が飽和するとともにコスト面で好ましくない。

なお、少なくとも TiO_2 を含む多孔質酸化物とRh/ ZrO_2 との共存形態は、粉末どうしを均一に混合して構成してもよいし、コート層の上層と下層とに分けてそれぞれを構成することもできる。

そして本発明の排ガス浄化方法では、上記排ガス浄化用触媒を用いることにより、酸素過剰のリーン雰囲気混合気が燃焼して生成したリーン排ガス中の NO_x が NO_x 吸蔵材に吸蔵され、ストイキ～リッチ雰囲気混合気が燃焼して生成したリッチ排ガス中において、 NO_x 吸蔵材に吸蔵されていた NO_x が放出される。そして放出された NO_x は、排ガス中のHCとCO及びRh/ ZrO_2 のRhの水蒸気改質反応により生成した H_2 によって還元浄化される。

また排ガス中の硫黄酸化物が NO_x 吸蔵材と反応して硫酸塩又は亜硫酸塩が生じるが、その硫酸塩又は亜硫酸塩はRh/ ZrO_2 のRhの水蒸気改質反応により生成した

H₂によって容易に分解され、NO_x 吸蔵材のNO_x 吸蔵能が速やかに回復するため、リーン雰囲気からリッチ雰囲気までの排ガスの全雰囲気においてNO_x 浄化能が一層向上する。

なお排ガス雰囲気は、リーン雰囲気にある時間がストイキ～リッチ雰囲気にある時間の数10倍となるように調整し、パルス状にストイキ～リッチ雰囲気とすることが好ましい。ストイキ～リッチ雰囲気にある時間がこれより短いとNO_x の還元浄化が困難となり、ストイキ～リッチ雰囲気にある時間がこれより長くなると使用燃料量が増大し放出される CO₂量が多くなるため好ましくない。

図面の簡単な説明

図1は本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒を模式的に示す要部拡大断面図であり、図2は本発明の実施例及び比較例の触媒の耐久試験後のNO_x 浄化率を示すグラフであり、図3はSO₂ の脱離挙動を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

(実施例)

以下、実施例及び比較例により本発明を具体的に説明する。なお、以下にいう「部」は特にことわらない限り重量部を意味する。

(実施例1)

図1に本実施例の排ガス浄化用触媒の模式的断面図を示す。この排ガス浄化用触媒は、ハニカム形状のモノリス基材1と、モノリス基材1の表面に形成されたコート層2とから構成されている。コート層2は、Al₂O₃粉末20と、TiO₂粉末21とから主として構成され、ZrO₂粉末上にRhが担持されてなるRh/ZrO₂粉末22と、CeO₂-ZrO₂複合酸化物粉末23と、Pt24と、Ba25と、K26及びLi27が担持されている。

以下、この触媒の製造方法を説明し構成の詳細な説明に代える。

ZrO₂粉末に所定濃度の硝酸ロジウム水溶液の所定量を含浸させ、乾燥・焼成してRh/ZrO₂粉末を調製した。Rh/ZrO₂粉末には0.42重量%のRhが担持されている。

得られたRh/ZrO₂粉末を、γ-Al₂O₃粉末、ルチル型TiO₂粉末及びCeO₂-ZrO₂複

合酸化物粉末と混合して担体粉末を調製した。混合比率は、重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{Rh}/\text{ZrO}_2 : \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 = 1 : 1 : 0.1 : 0.2$ とした。

この担体粉末をよく混合した後、水及び少量のアルミナゾルと混合してスラリーを調製し、容量 1.3リットルのコージェライト製モノリス基材表面にコートし、250℃で15分乾燥してコート層を形成した。コート層はモノリス基材 1 リットル当たり 270 g 形成した。

コート層をもつモノリス基材に所定濃度の酢酸バリウム水溶液の所定量を含浸させ、250℃で15分乾燥後 500℃で30分焼成してBaを担持した。Baの担持量は、モノリス基材 1 リットル当たり 0.2モルである。これを濃度15 g/Lの重炭酸アンモニウム水溶液に15分間浸漬し、250℃で15分乾燥して炭酸Baとした。

次に所定濃度のジニトロジアミン白金硝酸水溶液を用意し、Baが担持された上記モノリス基材を浸漬し、引き上げて余分な液滴を吹き払った後、300℃で15分乾燥し、500℃で30分間焼成してPtを担持した。Ptの担持量は、モノリス基材 1 リットル当たり 2 g である。

さらに硝酸カリウムと硝酸リチウムを所定濃度で含む水溶液の所定量をコート層に含浸させ、250℃で15分乾燥後 500℃で30分焼成してK及びLiを担持して、実施例 1 の触媒を調製した。K及びLiの担持量は、モノリス基材 1 リットル当たりそれぞれ0.1molである。

得られた触媒を 1.8Lのリーンバーンエンジンの排気系に装着し、硫黄成分を 200ppm含むガソリンを用いて、市街地走行を模したパターンで運転する促進耐久試験を 50時間行った。その後、 $A/F = 18$ 以上のリーン混合気を供給している間に $A/F=14.6$ 以下のストイキ〜リッチ混合気を数10秒毎にパルス状に供給しながら、10〜15モードで走行し、その走行中の NO_x 浄化率を測定した。結果を図 2 に示す。

(実施例 2)

混合比率を重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{Rh}/\text{ZrO}_2 : \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 = 1 : 1 : 0.2 : 0.2$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 2 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 3)

混合比率を重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{Rh}/\text{ZrO}_2 : \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 = 1 : 1 : 0.5 : 0.2$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 3 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 4)

混合比率を重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{Rh}/\text{ZrO}_2 : \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 = 1 : 1 : 1 : 0.2$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 4 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 5)

混合比率を重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{Rh}/\text{ZrO}_2 : \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 = 1 : 1 : 2 : 0.2$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 5 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 6)

混合比率を重量比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TiO}_2 : \text{Rh}/\text{ZrO}_2 : \text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 = 1 : 1 : 4 : 0.2$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 6 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 7)

Rh濃度が0.21重量%のRh/ ZrO_2 粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 7 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 8)

Rh濃度が0.08重量%のRh/ ZrO_2 粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 8 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 9)

Rh濃度が1.25重量%のRh/ ZrO_2 粉末を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして

担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 9 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 10)

Al_2O_3 粉末と TiO_2 粉末とを重量比で 10 : 1 に混合し、混合比率を重量比で混合粉末 : Rh/ZrO_2 : $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 = 2 : 0.5 : 0.2$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 10 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 11)

Al_2O_3 粉末と TiO_2 粉末とを重量比で 4 : 1 に混合し、混合比率を重量比で混合粉末 : Rh/ZrO_2 : $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 = 2 : 0.5 : 0.2$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 11 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 12)

Al_2O_3 粉末と TiO_2 粉末とを重量比で 1 : 4 に混合し、混合比率を重量比で混合粉末 : Rh/ZrO_2 : $\text{CeO}_2 - \text{ZrO}_2 = 2 : 0.5 : 0.2$ としたこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 12 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(実施例 13)

Rh/ZrO_2 粉末の代わりに、Ca を 4 モル % 含む ZrO_2 に Rh を 0.42 重量 % 担持した粉末 ($\text{Rh}/\text{ZrO}_2 - \text{Ca}$) を用いたこと以外は実施例 3 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して実施例 13 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(比較例 1)

Rh/ZrO_2 粉末を用いなかったこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して比較例 1 の触媒を調製した。そして実施例 1 と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図 2 に示す。

(比較例 2)

Rh/ZrO_2 粉末を用いず、 Al_2O_3 粉末と TiO_2 粉末とを重量比で 10 : 1 に混合したこと以外は実施例 1 と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して比較例

2の触媒を調製した。そして実施例1と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図2に示す。

(比較例3)

Rh/ZrO_2 粉末を用いず、 Al_2O_3 粉末と TiO_2 粉末とを重量比で4:1に混合したこと以外は実施例1と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して比較例3の触媒を調製した。そして実施例1と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図2に示す。

(比較例4)

Rh/ZrO_2 粉末を用いず、 Al_2O_3 粉末と TiO_2 粉末とを重量比で1:4に混合したこと以外は実施例1と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して比較例4の触媒を調製した。そして実施例1と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図2に示す。

(比較例5)

Rh/ZrO_2 粉末を用いなかったこと以外は実施例1と同様にして担体を調製し、その後実施例1と同様に各成分を担持するとともに、さらに所定濃度の硝酸ロジウム水溶液を用いて、実施例1の担体中の Rh/ZrO_2 粉末に含まれる量と同量のRhを担持して比較例5の触媒を調製した。そして実施例1と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図2に示す。すなわち本触媒には ZrO_2 が含まれていない。

(比較例6)

Rh/ZrO_2 粉末の代わりに ZrO_2 粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして担体を調製し、各成分を同様に担持して比較例6の触媒を調製した。そして実施例1と同様にして耐久試験後の NO_x 浄化率を測定し、結果を図2に示す。すなわち本触媒にはRhが含まれていない。

(比較例7)

Rh/ZrO_2 粉末の代わりに ZrO_2 粉末を用いたこと以外は実施例1と同様にして担体を調製し、その後実施例1と同様に各成分を担持するとともに、さらに所定濃度の硝酸ロジウム水溶液を用いて、実施例1の担体中の Rh/ZrO_2 粉末に含まれる量と同量のRhを担持して比較例7の触媒を調製した。そして実施例1と同様にし

て耐久試験後のNO_x 浄化率を測定し、結果を図2に示す。すなわち本触媒では、Rhは必ずしもZrO₂に担持されていない。

(評価)

表1に上記各実施例及び比較例の触媒の担体構成をまとめて示す。

【表1】

	組成比 (重量) Al ₂ O ₃ /TiO ₂	担体組成比 (重量)						Rh/ZrO ₂ 中のRh量 (重量%)	
		Al ₂ O ₃ +TiO ₂	Rh/ZrO ₂	CeO ₂ -ZrO ₂	Rh/(ZrO ₂ +Ca)	Rh	ZrO ₂		
1	1/1	2	0.1	0.2	—	—	—	0.42	
2	1/1	2	0.2	0.2	—	—	—	0.42	
3	1/1	2	0.5	0.2	—	—	—	0.42	
4	1/1	2	1	0.2	—	—	—	0.42	
5	1/1	2	2	0.2	—	—	—	0.42	
6	1/1	2	4	0.2	—	—	—	0.42	
7	1/1	2	0.1	0.2	—	—	—	0.21	
8	1/1	2	0.1	0.2	—	—	—	0.08	
9	1/1	2	0.1	0.2	—	—	—	1.25	
10	10/1	2	0.5	0.2	—	—	—	0.42	
11	4/1	2	0.5	0.2	—	—	—	0.42	
12	1/4	2	0.5	0.2	—	—	—	0.42	
13	1/1	2	—	0.2	0.2	—	—	0.42	
1	1/1	2	—	0.2	—	—	—	—	
2	10/1	2	—	0.2	—	—	—	—	
3	4/1	2	—	0.2	—	—	—	—	
4	1/4	2	—	0.2	—	—	—	—	
5	1/1	2	—	0.2	—	0.42	—	—	
6	1/1	2	—	0.2	—	—	0.1	—	
7	1/1	2	—	0.2	—	0.42	0.1	—	

図2より、各実施例の触媒は各比較例の触媒に比べて耐久試験後の NO_x 浄化能に優れていることがわかり、これは Al_2O_3 と TiO_2 からなる担体に Rh/ZrO_2 粉末を混合した効果であることが明らかである。すなわち本発明の排ガス浄化用触媒は耐久性にきわめて優れ、本発明の排ガス浄化方法によれば排ガス中の NO_x を長期間安定して還元浄化することができる。

そして実施例1～6の比較より、 Rh/ZrO_2 粉末の量には最適範囲があり、 Al_2O_3 と TiO_2 の合計量に対して $1/4 \sim 1/2$ の範囲が好ましいことがわかる。また実施例1と実施例7～9の比較より、 Rh/ZrO_2 粉末の Rh 濃度は0.21重量％程度が望ましいことがわかる。さらに実施例3と実施例10～12との比較より、 Al_2O_3 と TiO_2 との混合比率は重量比で1:1近傍が好ましいことがわかる。

一方、比較例5～7の比較より、 Rh と ZrO_2 とが共存する場合に最も NO_x 浄化能が向上することがわかる。そして実施例1と比較例7の比較より、 Rh が ZrO_2 に担持された状態にあれば特に高い NO_x 浄化率を示していることが明らかである。

さらに実施例2と実施例13との比較より、単なる Rh/ZrO_2 よりも Ca で安定化された ZrO_2 に Rh を担持したものをを用いることが好ましいこともわかる。

(実施例14)

蒸留水が100重量部入ったビーカーに Rh 濃度3重量％の硝酸ロジウム水溶液を所定量投入し、攪拌しながら比表面積 $90\text{m}^2/\text{g}$ の ZrO_2 粉末20重量部を添加して1時間混合した。この混合溶液を真空吸引濾過し、 110°C で乾燥後 250°C で1時間仮焼して Rh を0.5重量％担持し、 Rh/ZrO_2 粉末を調製した。以下、この粉末を粉末Aという。

一方、 Al キレート（エチルアセトアセテートアルミニウムジイソプロピレート）と Ti アルコキシド（チタニウムトリイソプロポキシド）とを、モル比で $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{TiO}_2=2:1$ となるように2-プロパノール中に溶解させ、 60°C に保持して攪拌しながら所定量の水を添加して加水分解した。加水分解後に 60°C で保温して生成したゲルを熟成し、その後減圧下で振動を加えながら乾燥させた。この乾燥粉末を 500°C で仮焼後、 800°C で焼成して、非晶質の $\text{Al}-\text{Ti}$ 複合酸化物粉末を調製した。

次にジニトロジアンミン白金水酸塩水溶液を用い、この $\text{Al}-\text{Ti}$ 複合酸化物粉末

160 g に対して Pt を 2 g 担持した。さらに酢酸バリウムと酢酸カリウムの混合水溶液を用い、Al-Ti 複合酸化物粉末 160 g に対して Ba を 0.2 モルと K を 0.1 モル担持した。以下、この粉末を粉末 B という。

粉末 A を 50 重量部と粉末 B を 150 重量部秤量し、ボールミルに入れて 48 時間混合した。この混合粉末を成形圧力 49 MPa の静水圧成形により成形し、この成形体を乳鉢で破碎した後にふるいで粒径を揃え、0.5～1.7 mm 程度の大きさのペレット触媒を調製した。

このペレット触媒を評価装置に配置し、表 2 に示すリーン 1 のモデルガスを空間速度 10万 hr^{-1} 、触媒入りガス温度 350°C で流して、初期 NO_x 浄化率を測定した。 NO_x 浄化率は、触媒入りガス中の NO_x 濃度と出ガス中の NO_x 濃度から算出した。

【表 2】

	O_2 (%)	CO_2 (%)	H_2O (%)	O (ppm)	NO (ppm)	C_3H_6 (ppmC)	SO_2 (ppm)	H_2 (%)	N_2
リーン1	5	10	10	00	400	1000	—	—	残部
リーン2	5	10	10	00	400	1000	100	—	残部
リッチ	—	10	10	%	200	2000	—	2	残部

またこのペレット触媒を評価装置に配置し、表 2 に示すリーン 2 モデルガスとリッチモデルガスとを切替ながら交互（リーン 2 モデルガスが 1 分間、リッチモデルガスが 5 秒間）に、触媒入りガス温度 600°C で 5 時間流す耐久試験を行った。そして表 1 に示すリーン 1 モデルガスを空間速度 10万 hr^{-1} 、触媒入りガス温度 350°C で流して、耐久後 NO_x 浄化率を測定した。

さらに耐久試験後のペレット触媒を、上記リッチモデルガス中にて室温から昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温させ、質量分析計を用いて SO_2 の脱離挙動を調査した。そして例えば図 3 に示す脱離挙動曲線のピーク値となる温度である SO_2 脱離温度を

測定した。これらの結果を表3に示す。

(実施例15)

粉末AのRh担持量を0.1重量%としたこと以外は実施例14と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後のNO_x 浄化率と SO₂脱離温度を測定した。結果を表3に示す。

(実施例16)

粉末AのRh担持量を2重量%としたこと以外は実施例14と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後のNO_x 浄化率と SO₂脱離温度を測定した。結果を表3に示す。

(実施例17)

粉末AのRh担持量を4重量%としたこと以外は実施例14と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後のNO_x 浄化率と SO₂脱離温度を測定した。結果を表3に示す。

(実施例18)

粉末BのBa担持量を0.1モルとしたこと以外は実施例14と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後のNO_x 浄化率と SO₂脱離温度を測定した。結果を表3に示す。

(実施例19)

粉末Bにおいて、Baに代えてMgを0.2モル担持したこと以外は実施例14と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後のNO_x 浄化率と SO₂脱離温度を測定した。結果を表3に示す。

(実施例20)

粉末Bにおいて、Baに代えてLiを0.1モル担持し、かつKを0.2モル担持したこと以外は実施例14と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後のNO_x 浄化率と SO₂脱離温度を測定した。結果を表3に示す。

(実施例21)

粉末Bにおいて、Al₂O₃とTiO₂の組成割合をモル比で Al₂O₃ : TiO₂ = 6 : 1 としたこと以外は実施例14と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後のNO_x 浄化率と SO₂脱離温度を測定した。結果を表3に示す。

(実施例22)

粉末Aと粉末Bの混合量を、重量比で粉末A／粉末B＝90／110としたこと以外は実施例14と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後のNO_x浄化率とSO₂脱離温度を測定した。結果を表3に示す。

(実施例23)

実施例14と同様にして、非晶質のAl-Ti複合酸化物粉末を調製した。次にジニトロジアンミン白金水酸塩水溶液を用い、このAl-Ti複合酸化物粉末160gに対してPtを2g担持した。

得られた粉末150重量部と、粉末Aを50重量部と、バインダとしての水酸化アルミニウム6重量部と、pH調整剤としての硝酸アルミニウム30重量部と、水200重量部とを混合してスラリーを調製した。

次にハニカム形状のモノリス基材を用意し、上記スラリーをコートし乾燥・焼成してコート層を形成した。コート層のコート量は、モノリス基材1リットル当たり240gである。次に、酢酸バリウム水溶液を用いてコート層にBaをモノリス基材1リットル当たり0.2モル担持した。そして重炭酸アンモニウム水溶液中に浸漬し、BaをBaCO₃とした。さらにジニトロジアンミン白金水酸塩水溶液を用い、コート層の表面部分に、モノリス基材1リットル当たり1gのPtを担持し、最後に酢酸カリウム水溶液を用いてコート層にKをモノリス基材1リットル当たり0.1モル担持した。

得られたモノリス触媒を直径3cm、長さ5cmに加工してテストピースとした。そして、このテストピースを評価装置に配置し、実施例1と同様にして、初期及び耐久後のNO_x浄化率とSO₂脱離温度を測定した。結果を表3に示す。

(実施例24)

Al-Ti複合酸化物粉末に代えて、Al₂O₃粉末とTiO₂粉末をモル比でAl₂O₃：TiO₂＝2：1となるように混合して用いたこと以外は実施例14と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後のNO_x浄化率とSO₂脱離温度を測定した。結果を表3に示す。

(実施例25)

粉末AのRh担持量を0.01重量％としたこと以外は実施例14と同様にしてペレッ

ト触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後の NO_x 浄化率と SO_2 脱離温度を測定した。結果を表 3 に示す。

(実施例26)

粉末 B において Pt を 0.2 g 担持したこと以外は実施例 14 と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後の NO_x 浄化率と SO_2 脱離温度を測定した。結果を表 3 に示す。

(実施例27)

粉末 B において Ba を 0.2 モル担持したこと、及び粉末 A と粉末 B の混合量を重量比で粉末 A / 粉末 B = 150 / 50 としたこと以外は実施例 14 と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後の NO_x 浄化率と SO_2 脱離温度を測定した。結果を表 3 に示す。

(比較例 8)

粉末 A のみを用いたこと以外は実施例 14 と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後の NO_x 浄化率と SO_2 脱離温度を測定した。結果を表 3 に示す。

(比較例 9)

Rh 担持量を 2 重量%とした粉末 A のみを用いたこと以外は実施例 14 と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後の NO_x 浄化率と SO_2 脱離温度を測定した。結果を表 3 に示す。

(比較例10)

粉末 B のみを用いたこと以外は実施例 14 と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後の NO_x 浄化率と SO_2 脱離温度を測定した。結果を表 3 に示す。

(比較例11)

粉末 B において Pt を 4 g 担持したこと以外は実施例 14 と同様にしてペレット触媒を調製し、同様にして初期及び耐久後の NO_x 浄化率と SO_2 脱離温度を測定した。結果を表 3 に示す。

(評価)

【表 3】

	粉末A Rh/ZrO ₂ Rh(wt%)	粉末B (Al-Ti複合酸化物) の 担持組成 (Ptはg : 他はモル)							粉末混合		Al ₂ O ₃ /TiO ₂ モル比	粉末A/粉末B	触媒 構造	NO _x 浄化率(%)		浄化率 保持率	SO ₂ 脱離 温度(°C)
		Pt	Ba	K	Mg	Li	TiO ₂	Al ₂ O ₃						初期	耐久後		
14	0.5	2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	50/150	Λ°/γ	99	72	72.7	410
15	0.1	2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	50/150	Λ°/γ	99	55	55.5	510
16	2	2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	50/150	Λ°/γ	95	65	68.4	415
17	4	2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	50/150	Λ°/γ	91	59	64.8	410
18	0.5	2	0.1	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	50/150	Λ°/γ	99	61	61.6	445
19	0.5	2	—	0.1	0.2	—	—	—	—	—	2/1	50/150	Λ°/γ	89	52	58.4	430
20	0.5	2	—	0.2	—	0.1	—	—	—	—	2/1	50/150	Λ°/γ	93	59	63.4	425
21	0.5	2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	6/1	50/150	Λ°/γ	97	55	56.7	475
22	0.5	2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	90/110	Λ°/γ	95	69	72.6	410
23	0.5	2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	50/150	モリブ	99	74	74.7	405
24	0.5	2	0.2	0.1	—	—	50	150	—	—	2/1	—	Λ°/γ	99	47	47.5	510
25	0.01	2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	50/150	Λ°/γ	99	41	41.4	500
26	0.5	0.2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	50/150	Λ°/γ	35	19	54.2	520
27	0.5	2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	150/50	Λ°/γ	79	45	57.0	490
8	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100/0	Λ°/γ	40	25	62.5	515
9	2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100/0	Λ°/γ	55	31	56.4	480
10	—	2	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	0/100	Λ°/γ	81	25	30.9	700
11	—	4	0.2	0.1	—	—	—	—	—	—	2/1	0/100	Λ°/γ	99	39	39.4	560

実

施

例

比

較

例

比較例10及び比較例8と実施例14との比較から、粉末Bと粉末Aとが共存することにより耐久後の NO_x 浄化率が格段に向上していることが明らかである。なお比較例11のように粉末BのPt担持量を増やすことで初期の NO_x 浄化率は向上するものの、耐久後の浄化率はあまり向上していない。また比較例9のように粉末AのRh担持量を増やしても、初期の NO_x 浄化率が僅かに向上するだけで、浄化率の保持率はかえって低下している。さらに比較例10では、 SO_2 脱離温度が極めて高い。したがって粉末Bと粉末Aとが共存することにより、 SO_2 が低温で離脱し NO_x 吸蔵材の硫黄被毒を抑制できることが明らかである。

すなわち、Al-Ti複合酸化物とRh/ZrO₂とが共存することにより、耐久性が格段に向上していることが明らかである。

なお実施例14～17及び実施例25の比較より、Rh/ZrO₂粉末のRh担持量には最適範囲があり、0.5～2重量%程度が最適であることがわかる。また実施例14と実施例24との比較より、Al₂O₃とTiO₂とを複合酸化物とすることで耐久後の NO_x 浄化率が格段に向上することが明らかである。さらに実施例14と実施例26との比較から粉末BのPt担持量が0.2gでは不足して初期の NO_x 浄化率が低く、実施例14と実施例23の比較よりペレット触媒よりもハニカム形状のモノリス触媒の方が高い性能を示すこともわかる。

産業上の利用可能性

すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、初期から高い NO_x 浄化能を示すとともに、耐硫黄被毒性にきわめて優れているため耐久試験時の NO_x 吸蔵材の硫黄被毒が抑制され、これにより耐久試験後も高い NO_x 浄化率を確保することができる。

さらに、ZrO₂の嵩密度は従来用いられているAl₂O₃に比べて高いので、コート層の厚さを薄くすることができる。したがって本発明の排ガス浄化用触媒によれば、排ガスの圧損が低減できエンジンの出力が向上するという効果もある。

そして本発明の排ガス浄化方法によれば、排ガス中の NO_x を初期から長期間安定して還元浄化することができる。

請 求 の 範 囲

1. 少なくともチタニアを含む多孔質酸化物と、予めロジウムが担持されたジルコニアとからなる担体と、

アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種よりなり該担体に担持された NO_x 吸蔵材と、

白金、パラジウム及びロジウムの少なくとも1種からなり該担体に担持された貴金属と、よりなることを特徴とする排ガス浄化用触媒。

2. 前記多孔質酸化物は、アルミナとチタニアの複合酸化物を含むことを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化用触媒。

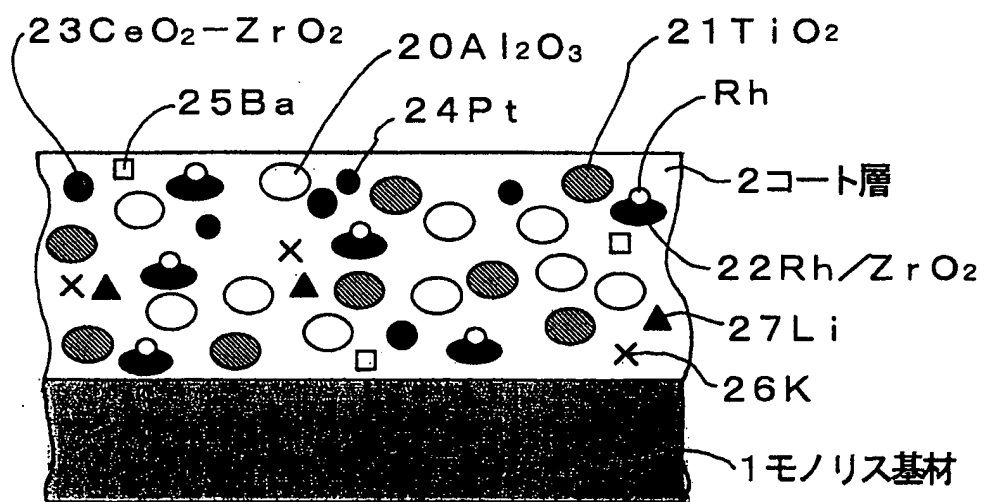
3. 少なくともチタニアを含む多孔質酸化物と、予めロジウムが担持されたジルコニアとを含むスラリーを用いて基材表面に担持層を形成する工程と、

該担持層に白金、パラジウム及びロジウムの少なくとも1種からなる貴金属とアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種からなる NO_x 吸蔵材とを担持する工程と、よりなることを特徴とする排ガス浄化用触媒の製造方法。

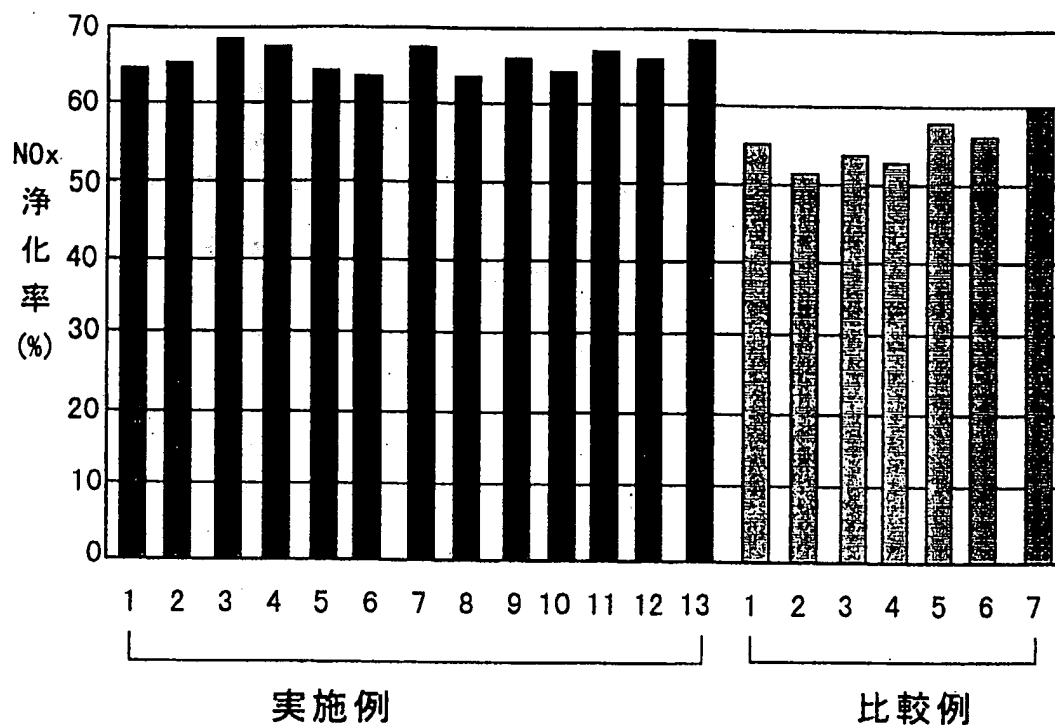
4. 少なくともチタニアを含む多孔質酸化物と予めロジウムが担持されたジルコニアとからなる担体と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種よりなり該担体に担持された NO_x 吸蔵材と、白金、パラジウム及びロジウムの少なくとも1種からなり該担体に担持された貴金属と、よりなる排ガス浄化用触媒を用い、

酸素過剰のリーン雰囲気混合気が燃焼して生成したリーン排ガス中の NO_x を吸蔵し、ストイキ～燃料リッチ雰囲気混合気が燃焼して生成したリッチ排ガス中で吸蔵されていた NO_x を放出して還元することを特徴とする排ガス浄化方法。

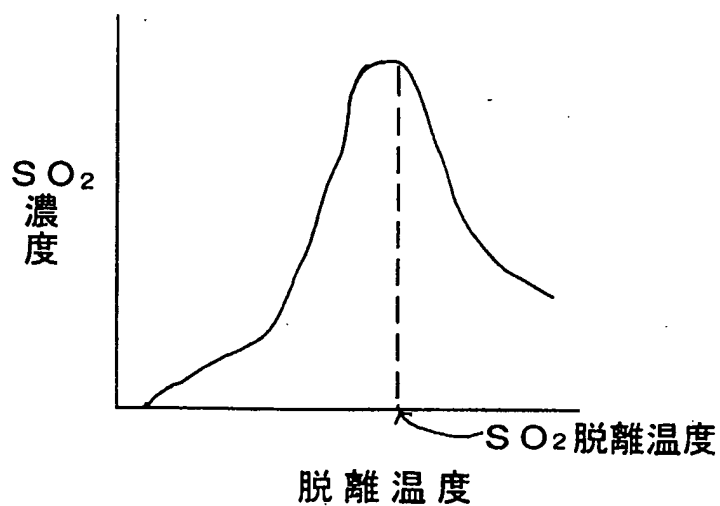
第1図



第2図



第3図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03422

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁶ B01J23/58, B01D53/94

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁶ B01J21/00-38/74, B01D53/86, 53/94

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-1999
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-1999 Jitsuyo Shinan Keisai Koho 1996-1999

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 62-125855, A (Toyota Motor Corp.), 8 June, 1987 (08. 06. 87), Claims (Family: none)	1-3
A	JP, 62-152540, A (Nippon Shokubai Kagaku Kogyo Co., Ltd.), 7 July, 1987 (07. 07. 87), Claims ; page 2, lower right column, lines 8 to 14 (Family: none)	1-3
A	EP, 370523, A1 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKUKOGYO CO. LTD.), 30 May, 1990 (30. 05. 90), Claims 1 to 18 & CA, 2003464, A & JP, 2-229547, A & US, 5082820, A & DE, 68904053, E	1-3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
21 September, 1999 (21. 09. 99)

Date of mailing of the international search report
12 October, 1999 (12. 10. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/03422

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, 455491, A2 (SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.), 6 November, 1991 (06. 11. 91), Claims 1 to 20 & JP, 4-16238, A & JP, 4-27428, A & JP, 4-27429, A & JP, 4-27431, A & JP, 4-27435, A & JP, 4-27437, A & JP, 4-29743, A & JP, 4-29747, A & US, 5336651, A	1-3
A	JP, 10-128114, A (Toyota Motor Corp.), 19 May, 1998 (19. 05. 98), Claims (Family: none)	1-4
P, X	EP, 852966, A1 (TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA), 15 July, 1998 (15. 07. 98), the whole document & JP, 10-192707, A & JP, 10-225636, A & JP, 11-76838, A	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁸ B01J 23/58, B01D 53/94

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁸ B01J 21/00-38/74, B01D 53/86, 53/94

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-1999年
日本国登録実用新案公報	1994-1999年
日本国実用新案掲載公報	1996-1999年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 62-125855, A (トヨタ自動車株式会社) 8. 6月. 1987 (08. 06. 87), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-3
A	JP, 62-152540, A (日本触媒化学工業株式会社) 7. 7月. 1987 (07. 07. 87), 特許請求の範囲, 明細書第2頁右下欄第8-14行 (ファミリーなし)	1-3
A	EP, 370523, A1 (NIPPON SHOKUBAI KAGAKUKOGYO CO. LTD.) 30. 5月. 1990 (30. 05. 90), Claims 1-18 & CA, 200 3464, A & JP, 2-229547, A & US, 5082820, A & DE, 6890405 3, E	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 09. 99

国際調査報告の発送日

12.10.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美 祝



4G

9045

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 455491, A2(SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.,)6. 11月. 1991(06. 11. 91), Claims 1-20&JP4-16238, A&JP4-27428, A&JP4-27429, A&JP4-27431, A&JP4-27435, A&JP4-27437, A&JP4-29743, A&JP4-29747, A&US, 5336651, A	1-3
A	JP, 10-128114, A(トヨタ自動車株式会社)19. 5月. 1998(19. 05. 98), 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-4
P, X	EP, 852966, A1(TOYOTA JIDOSHA KABUSHIKI KAISHA)15. 7月. 1998(15. 07. 98), the whole document&JP10-192707, A&JP10-225636, A&JP11-76838, A	1-4